UNIVERSITE MOHAMED 1ER
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015-2016
FILIERE : SMPC
SEMASTRE : S4

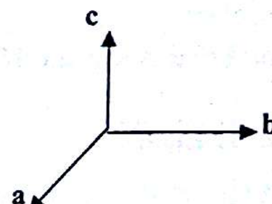
****

EXAMEN DE CRISTALLOGRAPHIE 1 & CRISTALLOCHIMIE

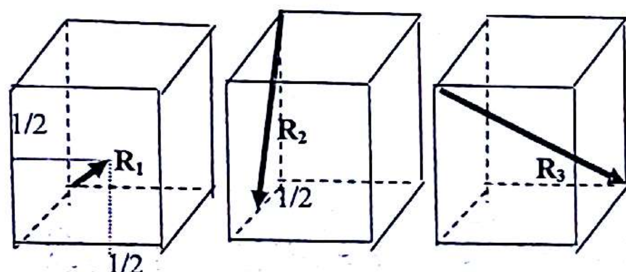
SESSION ORDINAIRE **(1H 30mn)**

EXERCICE I

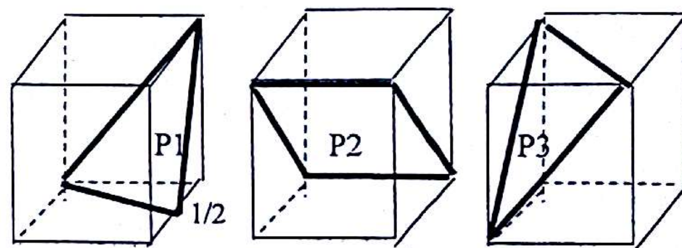
On considère un réseau cubique simple de vecteurs de bases (a, b, c).



1) Donner les indices des rangés R_1, R_2 et R_3 :



2) Donner les indices de Miller des plans P_1, P_2 et P_3



EXERCICE II

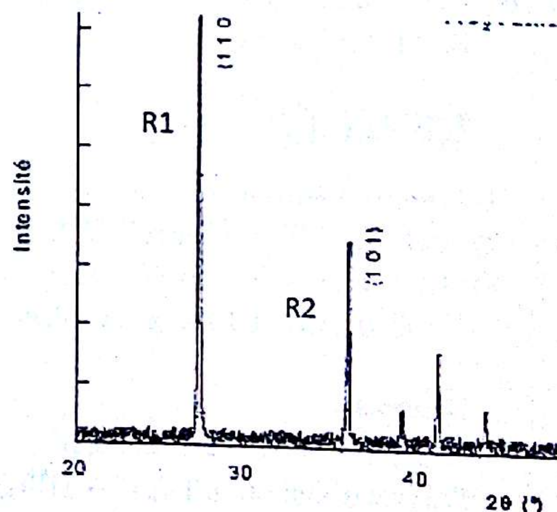
1)

a) Définir un solide cristallin et un solide amorphe.

b) Quelles sont les différentes catégories de solides cristallins ?

c) Citer les deux types d'empilement compact et représenter les mailles correspondantes en précisant l directions des plans compacts.

2) On considère un composé cristallin de structure quadratique (a = b= 4,59 A°, c = 2,96 A°), caractérisé par le diagramme de diffraction des rayons X ci-joint, dont les deux premières raies de diffraction R_1 et R_2 correspondent respectivement aux indices (1 1 0) et (1 0 1).



a) Calculer les distances réticulaires d_{hkl} relatives aux raies R1 et R2.

b) Sachant que la longueur d'onde des rayons X utilisés est λ = 1,54A°, déterminer les angles de diffraction θ_1 et θ_2 relatifs aux raies R_1 et R_2.

EXERCICE III

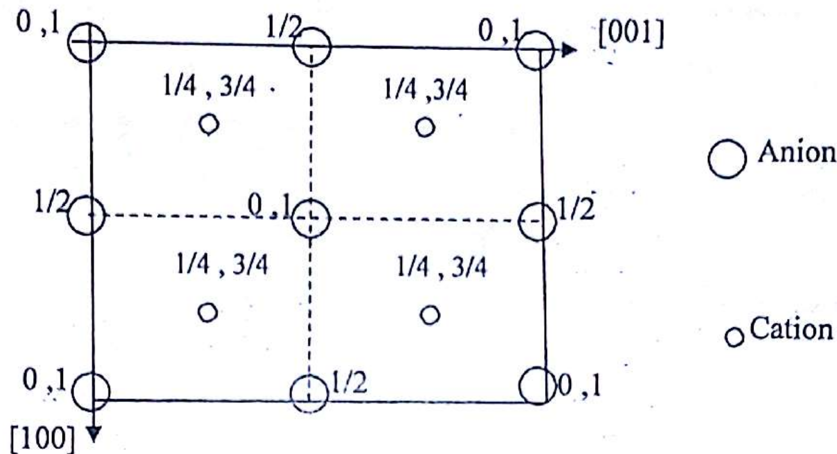
On considère un métal M cristallisant dans une structure de type Hexagonal Compact(HC), caractérisée par les paramètres suivants : a = 2,66 A° et c = 4,95 A°. La masse molaire étant égale à 65.38 g/mole.

1) Dessiner la maille élémentaire de ce métal (pseudo-maille).
2) Déterminer la valeur du rayon atomique R de ce métal.
3) S'agit-il d'un empilement hexagonal compact idéal ? Justifier votre réponse.
4) Donner la coordinence de ce métal.
5) Calculer la densité de ce métal
6) Déterminer le nombre et les positions et les coordonnées réduites des sites octaédriques de cette structure.

Le nombre d'Avogadro N = 6.02 10^{23}

EXERCICE IV

La projection de la maille cubique de l'oxyde de lithium est schématisée ci- dessous :



1) Quel est le plan de projection ?
2) Représenter la maille élémentaire du composé étudié ?
3) Donner les coordonnées réduites des différents ions et préciser leurs coordinences.
4) Quel est le type structural du composé étudié ?
5) Donner la formule de l'oxyde étudié et préciser les charges des ions.
6) Déterminer l'expression de la compacité du composé étudié en fonction du rapport $R = r^+ / r^-$ des rayons ioniques.

EXERCICE V

1) Définir l'énergie réticulaire d'un solide ionique.
2) Calculer l'énergie réticulaire du dioxyde de titane TiO_2 selon le modèle de Born-Landé.
3) Utiliser le cycle de Born-Haber pour déterminer l'énergie réticulaire de TiO_2.
   Comparer et discuter les valeurs trouvées.

Données :

Energie de sublimation de Ti(s)	ES_{ubs} (Ti(s)) = 106,3 Kcal/mole
Energie d'ionisation Ti(g) $\rightarrow Ti^{4+}$(g) + 4è	EI_{oni} (Ti (g)) = 118, 22 Kcal/mole
Energie de dissociation O_2(g)	ED_{iss} ($O_{2(g)}$) = 118,8 Kcal/mol
Affinité Electronique AE O(g) + 2e $\rightarrow O^{2-}$ (g)	AE = 170 kcal/mole

$e^2 N / 4\pi\varepsilon_0$ = 332,33 Å Kcal/mole ; Constante de Madelung: M = 2,4 ;
Facteur de Landé : n = 8 ; $d_{Ti\text{-}O} = r_0$ = 1,98Å.

UNIVERSITE MOHAMED 1ER
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015-2016
FILIERE : SMP S4
CRISTALLOGRAPHIE I ET CRISTALLOCHIMIE

CORRIGÉ EXAMEN – SESSION ORDINAIRE

****

EXERCICE I

1) Indexation des rangés R1, R2 et R3

- la rangée R1 [uvw] passe par les nœuds de coordonnées 0 0 0 et 1 1/2 1/2 : sera notée [211]
- la rangée R2 [uvw] passe par nœuds de coordonnées 0 0 1 et 1/2 0 0 : sera notée $[10\bar{2}]$
- la rangée R3 [uvw] passe par les nœuds de coordonnées 1 0 1 et 0 1 0 : sera notée $[\bar{1}1\bar{1}]$

2) Indexation des plans P_1, P_2 et P_3.

le plan réticulaire P1 (hkl) coupe les axes cristallographiques Ox, Oy et Oz, respectivement aux points : OA = 1/2 a , OB = –b et OC = c , on en déduit alors que les indices de Miller h, k et l sont : h = 2, k = –1 et l ==> P1 sera notée : (211) ;

Même raisonnement pour les autres plans ==>

Plan	Intersection avec			Inverses			Indices de Miller (hkl)
	Ox	Oy	Oz				
P1	1/2 a	– b	c	2	-1	1	$(2\bar{1}1)$
P2	- a	∞ b	c	-1	0	1	$(\bar{1}01)$
P3	- a	b	- c	-1	1	-1	$(\bar{1}0\bar{1})$

EXERCICE II

1)

a. Solide cristallin et un solide amorphe :

- Un solide cristallin est un solide constitué de particules (atomes, ions ou molécules) disposées d'une manière ordonnée et périodique dans les trois directions d'un espace appelé réseau cristallin.
- Un solide amorphe est un solide constitué de particules disposées d'une manière moins ordonnée que dans un solide cristallin. Dans un solide amorphe, il y a un ordre à courte distance.

b. Différentes catégories de solides cristallins :

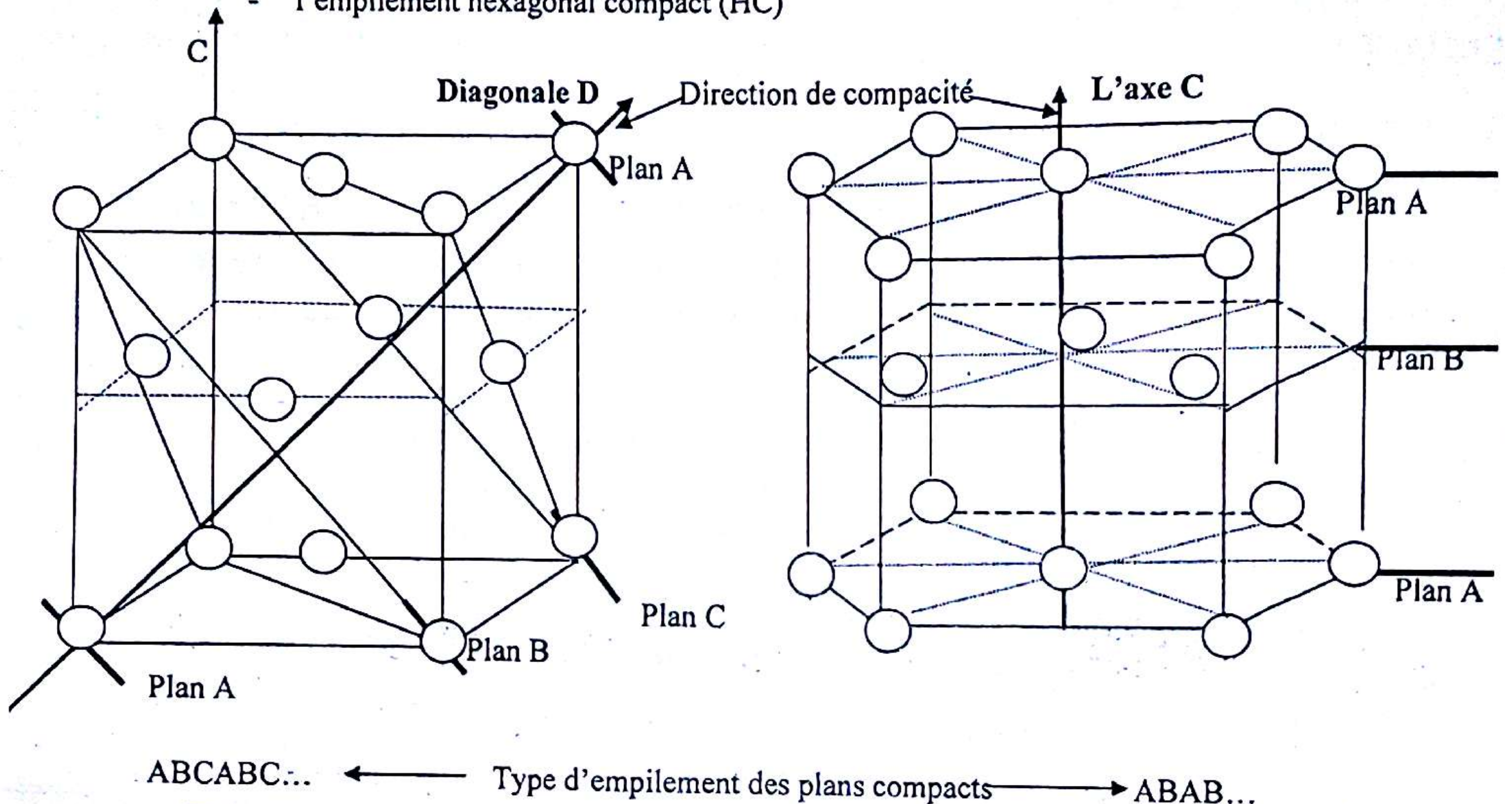
Il existe quatre types de solides cristallins :

- solides cristallins ioniques,
- solides cristallins covalents,
- solides cristallins métalliques et
- solides cristallins moléculaires.

c. **Empilements compacts**

Les deux types d'empilement demandés sont :

- l'empilement cubique à faces centrées (CFC)
- l'empilement hexagonal compact (HC)



ABCABC... ⟵ Type d'empilement des plans compacts ⟶ ABAB...

2) Les deux premières raies du diagramme de diffraction correspondent respectivement aux indices (1 1 0) et (1 0 1).

a) **Calcul de d_{hkl} :**

Dans le cas d'une maille quadratique $d_{hkl} = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$

h=k=1 ; l=0 ; a = 4,59 A° et c = 2,96 A° ;

$d_{110} = [(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{-½} = [(1+1)/4,59^2]^{-½} = 4,59 / 2^{½} = 3,25$ A° ;

h=l=1 ; k=0 ; a=4,59 A° et c =2,96 A° ;

$d_{101} = [(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{-½} = [1/(4,59)^2 + 1/(295,9)^2]^{-½} = 2,49$A°

b) **Angle de diffraction (θ_{hkl}) pour les deux raies** R1 et R2

Utilisons la loi de Bragg : $2\, d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$; $\lambda = 1,54$ A°,

$\sin\theta_{110} = 1,54 / (2*3,25) = 0,237$; $\theta_{110} = 13,71$ ° ;

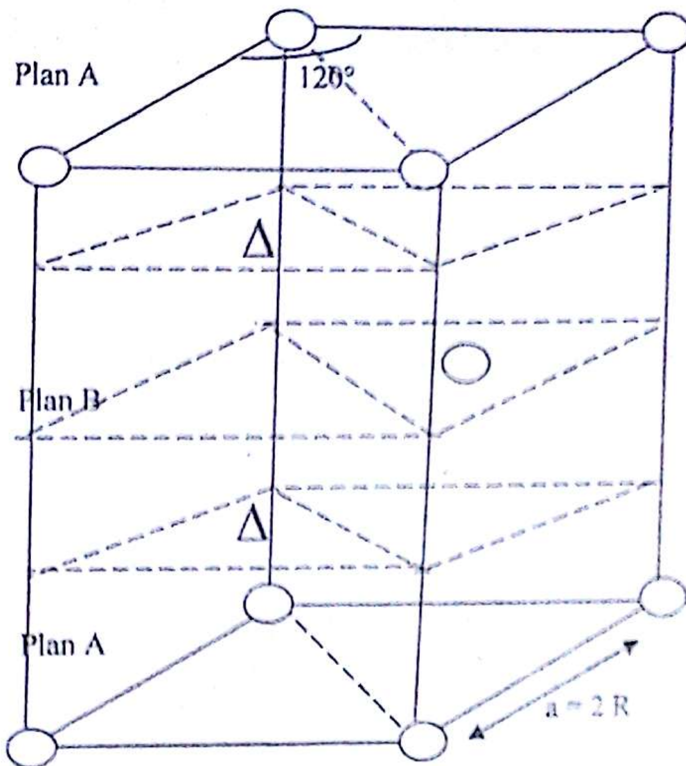
$\sin\theta_{101} = 1,54 / (2*2,49) = 0,310$; $\theta_{101} = 18,04$ °.

Remarque : Sur la figure de diffraction X, la position des raies est donnée en 2θ :
R1 : $2\theta_{101} = 27,42°$; R2 : $2\theta_{101} = 36,08°$.

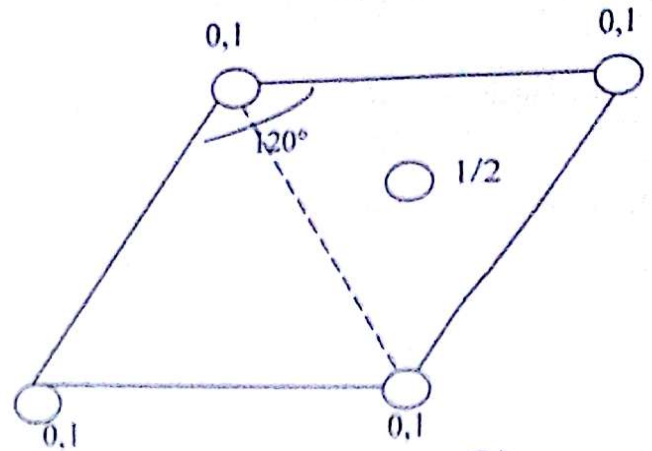
2)

EXERCICE III

1) Représentation de la maille élémentaire



Projection sur le plan (001)



Les atomes sont représentés par (O)

Les coordonnées réduite des atomes sont données par : (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2).

Pour la question 6) de l'exercice, les sites octaédriques sont représentés par (Δ).

6) Détermination de la valeur du rayon atomique R :

La tangence entre atomes dans le plan de base nous permet d'écrire :

$a = 2R \Rightarrow R = a/2$

$R = 2{,}66/2 = 1{,}33$ Å

7) S'agit-il d'un empilement hexagonal compact idéal ?

Pour un empilement hexagonal compact idéal, le rapport c/a est tel que

$$c/a = (8/3)^{1/2} = 1{,}633$$

Dans le cas du zinc, $c/a = 4{,}947/2{,}665 = 1{,}856 > 1{,}633 \Rightarrow$ l'empilement du zinc n'est pas un empilement hexagonal compact idéal, l'empilement est étiré suivant l'axe Oz.

8) Coordinence atomique:

L'examen de la maille usuelle d'un empilement hexagonal compact montre qu'un atome du plan A est tangent:

- à 6 atomes dans le même plan
- à 3 atomes du plan B au dessus du plan A
- et à 3 atomes du plan B au dessous du plan A.

La coordinence atomique est donc égale à 12.

9) Calcul de la densité du métal étudié

La densité d'un solide correspond au rapport de la masse volumique du solide sur la masse volumique de l'eau :

$$d = \rho / \rho_{(H2O)} \qquad \text{(pas d'unité)}$$

La formule donnant la masse volumique d'un cristal est :

$$\rho = \frac{ZxM.}{V.N_A}$$

Dans ca cas : $Z = 2$ et $V = a^2c\,\sqrt{3}/2$ ⟹

$$\rho = \frac{2 \quad x \quad 65{,}38}{(2{,}66\,.10^{-8})^2 \; x \; (4{,}95.\,10^{-8}) \; x\sqrt{3}/2 \; x \; 6{,}02\; 10^{23}} = 7{,}16 \text{ g/cm}^3$$

$$d = \rho / \rho_{H_2O} = 7{,}16 / 1 = 7{,}16$$

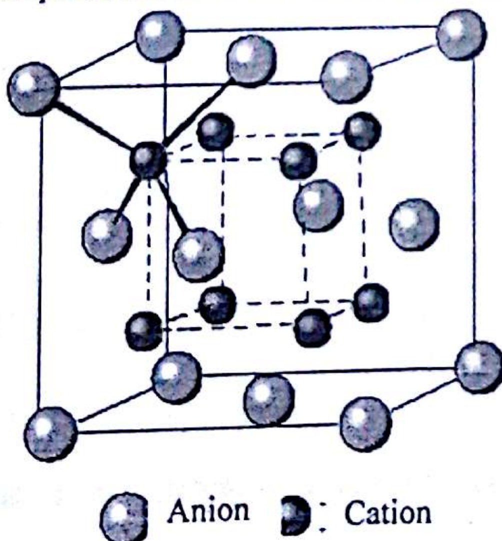
10) **Sites octaédriques** : Les sites octaédriques sont représenté sur la figure de la question 1) par le symbole (Δ). Les coordonnées réduite de ces sites sont (2/3, 1/3, 1/4) et (2/3, 1/3, 3/4)

EXERCICE IV

1) Identification du plan de projection :

La rangée [100] correspond à l'axe Ox
La rangée [001] correspond à l'axe Oz ⟹ Le plan de projection est donc le plan (xOz)

2) Représentation de la maille élémentaire



3) **Coordonnées réduites des différents ions et leurs coordinences.**

a. Coordonnées ioniques :

- Coordonnées des anions : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) et (1/2,0,1/2)
- Coordonnées des cations : (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,1/4,3/4) ; (1/4,3/4,1/4) ; (1/4,3/4,3/4) ; (3/4,1/4,1/4) ; (3/4,1/4,3/4) ; (3/4,3/4,1/4) ; (3/4,3/4,3/4).

b. Coordinence ioniques : La coordinence du cation = 4
La coordinence de l'anion = 8

4) Détermination du type structural du composé étudié :

Le nombre de cations est le double de celui des anions, et la coordinence cationique est tétraédrique, le composé étudié a donc une structure de type anti-fluorine.

5) Détermination de la formule de l'oxyde étudié et précision des charges des ions :

La formule de l'oxyde de lithium est : Li_2O

La neutralité électrique de l'oxyde de lithium nous permet d'écrire les ions sous forme : Li^+ et O^{2-}.

6) Compacité :

Dans le cas des structures ioniques, la compacité (ou taux de remplissage) est définie par le rapport entre le volume occupé par les ions de la maille et le volume de cette maille ; soit :

$$C = (4/3)\,\pi \times 4 \left(\frac{2(r^+)^3 + (r^-)^3}{a^3}\right) \qquad \text{Avec } a = (4/\sqrt{3})\,(r^+ + r^-)$$

D'où :

$$C = (4/3)\,\pi \times 4x \left(\frac{2(r^+)^3 + (r^-)^3}{((4/\sqrt{3})\,(r^+ + r^-))^3}\right) \qquad \text{Avec } R = r^+/\,r^-$$

$$= (4/3)\,\pi \times 4x \left(\frac{2(R)^3 + (1)^3}{((4/\sqrt{3})\,(R+1))^3}\right)$$

$$= (\sqrt{3}/4)\,\pi \times 4x \left(\frac{1 + 2(R)^3}{(1+R)^3}\right)$$

EXERCICE III

Soit le composé ionique $TiO_2(s)$, dont la plus courte distance Cation-Anion $d_{(Ti-O)} = 2{,}34\,A°$.

1) Calcul de l'énergie réticulaire Erét. du bromure de sodium NaBr(s)

Selon le modèle de Born-Landé, l'énergie réticulaire s'écrit :

$$E_{rét.} = \frac{-Z^+ Z^- e^2 N M}{4\pi\varepsilon_0 \; r_0} \times (1 - 1/n)$$

Dans le cas de NaBr : $Z^+ = 1$; $Z^- = 1$;

r_0 = distance d'équilibre cation-anion = $r^+ + r^- = 0,95 + 1,95 = 2,9$ Å.

n = Facteur de Landé = 9 ; M = constante de Madelung = 1,75 ;

$N e^2 / 4\pi\varepsilon_0$ = 332.326 Kcal/mole

$$E_{rét.} = \frac{-1 \times 1 \times (1,6\ 10^{-19})^2 \times 6,02\ 10^{23} \times 1.75}{(1/9\ 10^9) \quad 2.9\ 10^{-10}} \times (1 - 1/9) = -744 \text{ KJ/mol (Soit -178 Kcal /mol)}$$

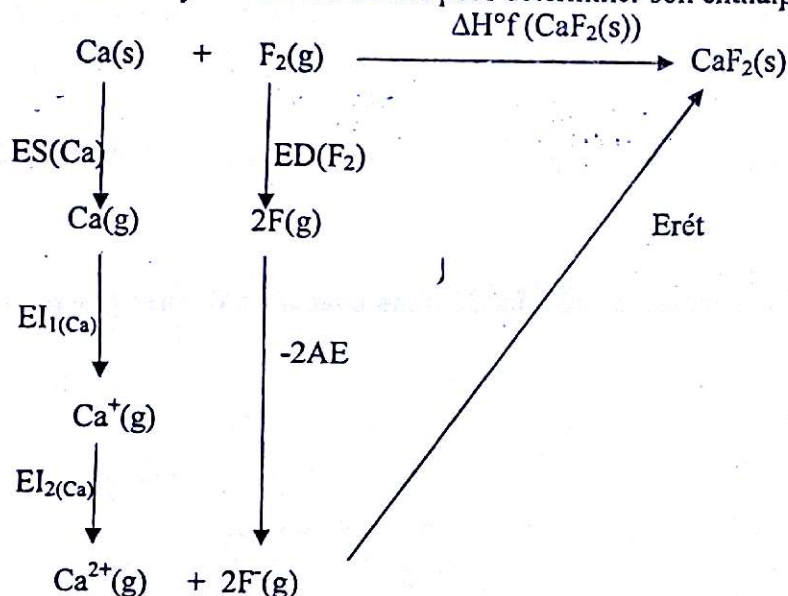
1- Calcul de la valeur de l'énergie réticulaire en KJ/mole dans le cas du composé $CaF_2(s)$.

$$E_{rét.} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 M N}{4\pi\varepsilon_0 \; r_0} (1 - 1/n)$$

$$E_{rét.} = -\frac{2 \times 1 \times (1,6\ 10^{-19})^2 \times 2,59 \times 6,02\ 10^{23}}{1/(9\ 10^9) \times 2,34\ 10^{-10}} (1 - 1/8)$$

$E_{rét.}$ = - 2686 KJ/mole

2- Utiliser le cycle de Born-Haber pour déterminer son enthalpie de formation.



En fixant un sens arbitraire à ces transformations, on obtient :

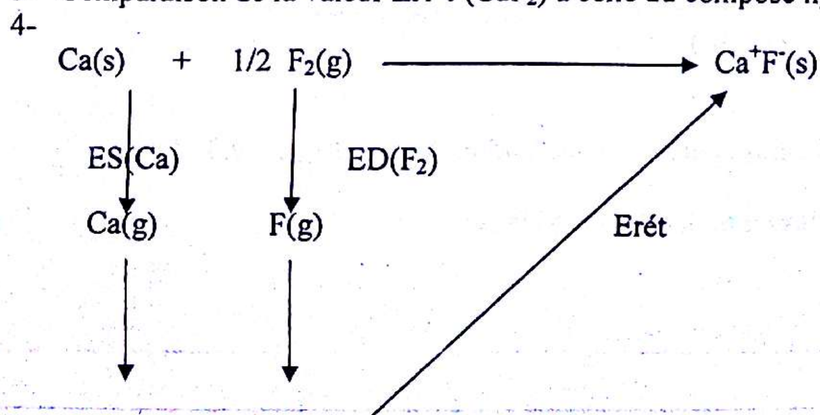
$\Delta H°f\ (CaF_2)$ = ES(Ca) + EI1(Ca) + EI2(Ca) + ED(F2) – 2 AE + Eret

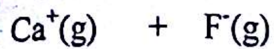
= 167,4 + 595,2 + 1157,0 + 155,4 – 2x(343,2) - 2686

= - 1297,4 KJ/mole

3- Comparaison de la valeur $\Delta H°f\ (CaF_2)$ à celle du composé hypothétique ''CaF'' :

4-





$EI_{1(Ca)}$ $-AE$

$Ca^+(g) + F^-(g)$

$\Delta H°f\,(Ca^+F^-(s)) = ES(Ca) + EI1(Ca) + 1/2\ ED(F2) - AE + Eret$

$= 167{,}4 + 595{,}2 + + 77{,}7 - 343{,}2 - 812{,}2$

$= -315{,}1$ KJ/mole

A partir d'un mélange de Ca(s) et $F_2(g)$ la réaction thermodynamiquement possible est celle qui correspond à la formation de $CaF_2(s)$ car : $\Delta H°f\,(CaF_2) < \Delta H°f\,(Ca^+F^-(s))$.

Merci à vous :)